

**Bibliographic Information**

**Anticaking agent-containing thermoplastic elastomers and their production.** Eimer, Dieter; Servay, Thomas; Nitschke, Dieter. (BASF A.-G., Germany). Ger. Offen. (2000), 10 pp. CODEN: GWXXBX DE 19858906 A1 20000615 Patent written in German. Application: DE 98-19858906 19981211. CAN 133:44749 AN 2000:396613 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
DE 19858906	A1	20000615	DE 1998-19858906	19981211

Priority Application

DE 1998-19858906	19981211
------------------	----------

**Abstract**

Granulated thermoplastic polyurethane elastomers contg. 0.01-5% polyurea or polyurethane powders with bulk d. <0.65 g/cm<sup>3</sup>, m.p. 180-400°, and heat of fusion 20-180 kJ/mol exhibit good resistance to caking.





⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 58 906 A 1**

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 L 75/04**  
C 08 J 3/12  
C 08 G 18/32

⑲ Aktenzeichen: 198 58 906.9  
⑳ Anmeldetag: 11. 12. 1998  
㉑ Offenlegungstag: 15. 6. 2000

**DE 198 58 906 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE  
  
⑦② Vertreter:  
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165  
Mannheim

⑦③ Erfinder:  
Eimer, Dieter, 67146 Deidesheim, DE; Servay,  
Thomas, Dr., 67550 Worms, DE; Nitschke, Dieter,  
49448 Quernheim, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ Antibackmittel enthaltendes Kunststoffelastomeres und Verfahren zu dessen Herstellung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Kunststoffelastomeres, insbesondere ein thermoplastisches Polyurethanelastomeres, das als Antibackmittel einen Gehalt an Polyurethanzpulver mit einer Schüttdichte von weniger als  $0,65 \text{ g/cm}^3$  aufweist. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffelastomergranulaten sowie die Verwendung eines Polyurethans mit einer Schüttdichte von weniger als  $0,65 \text{ g/cm}^3$  als Antibackmittel für Kunststoffelastomere.

**DE 198 58 906 A 1**

Die Erfindung betrifft ein Kunststoffelastomeres, insbesondere ein thermoplastisches Polyurethanelastomeres, das als Antibackmittel einen Gehalt an Polyurethanpulver mit einer Schüttdichte von weniger als  $0,65 \text{ g/cm}^3$  aufweist. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffelastomergranulaten sowie die Verwendung eines Polyurethans mit einer Schüttdichte von weniger als  $0,65 \text{ g/cm}^3$  als Antibackmittel für Kunststoffelastomere.

Polyurethane und Verfahren zu deren Herstellung durch Polyaddition von Polyisocyanaten und gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen sind allgemein bekannt und vielfältig beschrieben. Eine Teilgruppe solcher Polyadditionsprodukte stellen die thermoplastischen Polyurethanelastomere (TPU) dar. Solche Polyurethanelastomere sind teilkristalline Werkstoffe und gehören zu der Klasse der thermoplastischen Elastomere. Sie weisen in einem Polymermolekül sowohl einen teilkristallinen Hartblock, der in der Regel durch die Reaktion eines Isocyanats mit einem niedermolekularen Kettenverlängerungsmittel entsteht, als auch einen amorphen Weichblock auf, der typischerweise durch eine Reaktion höhermolekularer, gegenüber Isocyanaten reaktiver Verbindungen, mit den entsprechenden am Aufbau des Polyurethans beteiligten, Isocyanatgruppen tragenden Verbindungen entsteht. Üblicherweise werden als höhermolekulare, gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen Polyester- oder Polyetheralkohole, oder deren Gemische eingesetzt. Eine möglichst gute mikromorphologische Entmischung dieser Blöcke ist die notwendige Voraussetzung für das elastische Verhalten der Polyurethanelastomeren. Die Hartblöcke wirken aufgrund ihrer Teilkristallinität als physikalische Vernetzungspunkte, die sich oberhalb des Schmelzpunkts der Hartblöcke reversibel auflösen. Dieses Verhalten erlaubt die thermoplastische Verformung des Materials bei erhöhten Temperaturen. Das Kollektiv der Weichblöcke befindet sich oberhalb der Glasübergangstemperatur in einem plastischen bzw. flüssigen Zustand. Im Temperaturbereich zwischen Glasübergangstemperatur und Erweichung von Hartphasen kristallen hat das TPU deshalb elastische Eigenschaften, weil das Kollektiv der Weichblöcke fließfähig ist und das Kollektiv der Hartblöcke als physikalische Netzknoten für den Aufbau einer Rückstellkraft bei Deformation sorgt.

Thermoplastische Polyurethanelastomere zeichnen sich durch eine Kombination von vorteilhaften Stoffeigenschaften aus. Hierzu gehören beispielsweise geringer Abrieb, gute Chemikalienbeständigkeit sowie hohe Flexibilität bei gleichzeitig hoher Festigkeit. Sie lassen sich beispielsweise zu Filmen, Folien, Fasern und Spritzgußteilen verarbeiten. Die Verarbeitung erfolgt dabei in der Regel durch Extrusion oder Spritzguß, wobei den entsprechenden Verarbeitungsmaschinen das zu verarbeitende thermoplastische Polyurethan in der Regel in Form von Granulat zugeführt wird.

Aufgrund ihres elastomeren Charakters und ihrer Weichheit weisen thermoplastische Polyurethanelastomere häufig eine haftklebrige Oberfläche auf, die zum Aneinanderhaften von Produkten aus thermoplastischem Polyurethanelastomerem sowohl an gleichartigen Materialien, wie auch an Fremdmaterialien führen kann (sogenanntes Blocking). Besonders bei der Verarbeitung von thermoplastischen Polyurethanelastomeren wird dieses Verhalten oft als nachteilig empfunden.

Zur Verarbeitung vorgesehenes Halbzeug aus thermoplastischem Polyurethanelastomerem liegt in der Regel in Form von Granulat vor. Granulate erlauben zum einen ein einfaches Abfüllen und Konfektionieren des Halbzeugs, zum anderen sollen sie durch ihre Rieselfähigkeit eine gleichmäßige Befüllung der zur Verarbeitung vorgesehenen Maschine, in der Regel ein Extruder oder eine Spritzgußmaschine, ermöglichen. Aufgrund der haftklebrigen Oberfläche von thermoplastischen Polyurethanen, insbesondere von thermoplastischen Polyurethanen mit einer geringen Shore-Härte, tritt dieses Verhalten häufig auf. Granulate aus solchen thermoplastischen Polyurethanen haften in der Regel bei längerer Lagerung in den zur Lagerung vorgesehenen Behältern stark aneinander (verbacken), wobei dieses Verhalten durch Rüttelbewegungen beim Transport in der Regel noch verstärkt wird.

Dies hat zur Folge, daß vor einer Verwendung solcher Granulate, beispielsweise zum Befüllen von Extrudern, ein Zerkleinerungsschritt vorgeschaltet werden muß, der eine gleichmäßige, rieselnde Befüllung einer Verarbeitungsmaschine zuläßt. Solche vorgeschalteten Zerkleinerungsschritte sind jedoch in der Regel bei Verarbeitern unerwünscht, da sie stör anfällig sind und den Produktionsprozeß mit ökonomischen Nachteilen belasten.

Um hier Abhilfe zu schaffen, wird in der EP-A 0 792 917 vorgeschlagen, den Polyurethanen ein durch Acylierung der Hydroxy- und Aminogruppen von Aminoalkoholen erhältliches Wachs in einer Menge von 0,05 bis 2 Gew.-% zuzusetzen. Problematisch wirkt sich bei solchen Zusätzen jedoch die Tatsache aus, daß sie unter erhöhter Wärmebelastung häufig Migration zeigen und zudem die physikalischen Eigenschaften des thermoplastischen Polyurethans durch ihre weichmachende Wirkung verändern können.

Die DE-A 34 28 111 schlägt zur Vermeidung des Zusammenklebens von thermoplastischen Polyurethanen vor, die Materialien mit kristalliner Cellulose oder mit Stärke zu compoundieren. Nachteilig wirkt sich bei den als Antibackmittel vorgeschlagenen Verbindungen jedoch aus, daß sie ein Polyurethan-fremdes Material darstellen, das die Verarbeitbarkeit des thermoplastischen Polyurethans einschränken und die physikalischen Eigenschaften des Polyurethanwerkstoffs verändern kann.

Die JP-215933 betrifft thermoplastische Polyurethanfilme oder -bögen, die als Antibackmittel beispielsweise Quarz, höhere Fettsäurebisamide, Polyethylenwachs oder Montanwachs enthalten. Auch hier gelten die bereits oben genannten Nachteile.

Die JP 04255755-A schlägt die Verwendung von anorganischen Antibackmitteln mit einer Teilchengröße von weniger als  $20 \mu\text{m}$  vor. Die Tatsache, daß es sich hierbei um ein Polyurethan-fremdes Material handelt, trifft auch für die Lehre dieser Schrift zu und beinhaltet die bereits oben genannten Nachteile.

Es war damit eine Aufgabe der Erfindung ein Kunststoffelastomeres, insbesondere ein thermoplastisches Polyurethanelastomeres zur Verfügung zu stellen, das ein Antibackmittel enthält, mit dem sich die oben genannten Nachteile des Standes der Technik vermeiden lassen. Insbesondere war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Kunststoffelastomeres, insbesondere ein thermoplastisches Polyurethanelastomeres zur Verfügung zu stellen, das als Antibackmittel ein Polyurethan enthält, wobei zum einem die geschilderten Nachteile von materialfremden Antibackmitteln vermieden werden und das zusätzlich die Kristallisation der Hartblöcke in thermoplastischen Polyurethanelastomeren unterstützt. Gelöst wurden die genannten Aufgaben durch ein Kunststoffelastomeres, insbesondere ein thermoplastisches Polyure-

rethanelastomeres, das einen Gehalt an Polyurethanpulver mit einer Schüttdichte von weniger als  $0,65 \text{ g/cm}^3$ .

Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Kunststoffelastomeres, insbesondere ein thermoplastisches Polyurethanelastomeres, das einen Gehalt an Polyurethanpulver mit einer Schüttdichte von weniger als  $0,65 \text{ g/cm}^3$  aufweist.

Unter einem Kunststoffelastomeren wird ein Polymeres verstanden, das bei Raumtemperatur (etwa  $23^\circ\text{C}$ ) elastomere Eigenschaften aufweist. Unter einem "thermoplastischen Polyurethanelastomeren" (TPU) wird ein Polyurethan verstanden, das bei Raumtemperatur (etwa  $23^\circ\text{C}$ ) elastomere Eigenschaften aufweist, jedoch bei höheren Temperaturen schmelzbar ist. Eine abgekühlte Schmelze eines solchen thermoplastischen Polyurethans verfügt wieder über die gleichen oder wenigstens ähnliche elastomere Eigenschaften, wie das Material vor dem Schmelzprozeß. In der Fachliteratur findet man für solche Polyurethane häufig den Begriff "thermoplastisches Polyurethan", im Rahmen des vorliegenden Textes wird jedoch der Begriff "thermoplastisches Polyurethanelastomeres" synonym benutzt.

Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyurethanelastomeren sind allgemein bekannt und unterscheiden sich von Verfahren zur Herstellung von nicht thermoplastisch verarbeitbaren Polyurethanen hauptsächlich dadurch, daß man versucht chemische Vernetzungen im Polyurethan wenigstens weitgehend zu vermeiden. Die Herstellung von thermoplastischen Polyurethanelastomeren beinhaltet in der Regel die Umsetzung von (a) einem Polyisocyanat, insbesondere einem Diisocyanat, (b) einem oder mehreren Polyester- oder einem oder mehreren Polyetherdiolen oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon, und (c) einem niedermolekularen Polyol oder einem Gemisch aus zwei oder mehr solcher Polyole, die vorzugsweise eine Funktionalität von etwa zwei aufweisen.

Die unter (b) genannten Verbindungen weisen vorzugsweise hierbei eine mittlere Funktionalität von etwa 1,8 bis etwa 2,6, insbesondere von etwa 1,9 bis etwa 2,2 und besonders bevorzugt von etwa 2 auf.

Die bei der Herstellung der TPUs üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b) und (c) werden im Folgenden beispielhaft beschrieben.

Als organische Isocyanate (a) kommen vorzugsweise aliphatische, cycloaliphatische und insbesondere aromatische Diisocyanate in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate wie Hexamethyldiisocyanat-1,6, 2-Methylpentamethyldiisocyanat-1,5, 2-Ethylbutyldiisocyanat-1,4 oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Diisocyanate, Pentamethyldiisocyanat-1,5 und Butyldiisocyanat-1,4, cycloaliphatische Diisocyanate, wie 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI) oder deren Gemisch, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 1-Methyl-2,4- und -2,6-cyclohexandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethandiisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate wie 2,4-Toluyldiisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI), p-Phenyldiisocyanat (PDI), m- oder p-Xylyldiisocyanat (XDI) oder deren Gemisch, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, urethanmodifizierte flüssige 4,4'- und/oder 2,4-Diphenylmethandiisocyanate, 4,4'-Diisocyanatodiphenylethan-(1,2) (EDI) und 1,5-Naphthyldiisocyanat. Die genannten Isocyanate können einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr davon eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet werden Hexamethyldiisocyanat-1,6, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, p-Phenyldiisocyanat (PDI), 4,4'-Diisocyanatodiphenylethan-(1,2) (EDI), 1,5-Naphthyldiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI) oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können beispielsweise Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von etwa 200 bis etwa 8.000, bevorzugt von etwa 600 bis etwa 6.000, insbesondere von etwa 800 bis etwa 4.000, und einer mittleren Funktionalität von etwa 1,8 bis etwa 2,6, bevorzugt etwa 1,9 bis etwa 2,2, insbesondere von etwa 2 eingesetzt werden. Bevorzugt setzt man als (b) Polyetherole oder Polyesterpolyole oder deren Gemisch ein, besonders bevorzugt Polyetherdiolo oder Polyesterdiolo oder deren Gemisch.

In Betracht kommen jedoch auch hydroxylgruppenhaltige Polymere, beispielsweise Polymethacrylatdiolo, Polydimethylsiloxanpolyole, hydroxylgruppenhaltige Polyethylen-butylen-copolymere, hydroxylgruppenhaltige hydrierte Polyisoprene, Polyacetale wie Polyoxymethylene und wasserunlösliche Formale, zum Beispiel Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal und aliphatische Polycarbonate, insbesondere solche enthaltend Hexandiol-1,6, beispielsweise hergestellt durch Umesterung, mit den oben genannten Molekulargewichten. Die genannten Verbindungen können als Einzelkomponenten oder in Form von Mischungen zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyetherole können hergestellt werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch Anlagerung von Alkylenoxiden an mindestens ein Startermolekül, das zwei reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, bevorzugt in Gegenwart von bekannten Katalysatoren, beispielsweise Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Alkalialkoholaten, wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat, Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Bortrifluorid-Etherat, Bleicherde, basischen Salzen des Cäsiums, zum Beispiel Cäsiumhydroxyd, oder basischen Salzen oder Hydroxiden von Erdalkalimetallen, oder Gemischen aus zwei oder mehr davon. Bevorzugt können als Katalysatoren bei der Alkoxylierung Cäsiumhydroxyd oder Calciumhydroxyd oder deren Gemisch eingesetzt werden, um Polyetherpolyole mit einem geringen Gehalt an ungesättigten Einheiten zu erreichen. Als Alkylenoxide seien zum Beispiel genannt: Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Tetrahydrofuran, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise Anwendung finden Ethylenoxid und Mischungen aus Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung verwendet werden.

Als Startermoleküle kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole wie N-Alkyl-dialkanolamine, beispielsweise N-Methyl-diethanolamin und bevorzugt Diolo, zum Beispiel Alkandiole oder Dialkylenglykole mit etwa 2 bis etwa 12 C-Atomen, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 6 C-Atomen wie Ethandiol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 oder Hexandiol-1,6 oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden.

Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans (Polyoxytetramethylenglykole).

Geeignete Polyesterpolyole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise

weise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und vorzugsweise Adipinsäure und aromatische Dicarbonsäuren wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, zum Beispiel in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung, verwendet werden. Desgleichen sind Mischungen aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren einsetzbar. Zur Herstellung der Polyesterpolyole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Dicarbonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Dicarbonsäureanhydride oder Dicarbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Alkandiole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethandiol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, 3,3-Dimethylpentan-1,5-diol, Propandiol-1,2 und Dialkylenetherglykole wie Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole alleine oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander verwendet werden.

Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Kondensationsprodukte von  $\omega$ -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise  $\omega$ -Hydroxycapronsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukte von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten  $\omega$ -Caprolactonen.

Als Polyesterpolyole werden vorzugsweise Alkandiolpolyadipate mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest verwendet wie Ethandiolpolyadipate, 1,4-Butandiolpolyadipate, Ethandiol-butandiol-1,4-polyadipate, 1,6-Hexandiolneopentylglykolpolyadipate, 3,3-Dimethyl-1,5-pentandiolpolyadipate, Poly( $\epsilon$ -caprolacton) und insbesondere 1,6-Hexandiol-1,4-butandiolpolyadipate.

Als Kettenverlängerungsmittel (c), die üblicherweise Molekulargewichte von  $\leq 650$  g/mol, vorzugsweise etwa 60 bis etwa 300 aufweisen, kommen beispielsweise Alkandiole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2, 4, 6 oder 8 Kohlenstoffatomen, zum Beispiel Ethandiol, Hexandiol-1,6, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexandiol, Isosorbit (1,4 : 3,6-Dianhydro-D-sorbit), 3-(Hydroxymethyl)-5-nitrobenzylalkohol, Pyridindimethanol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexandiol und insbesondere Butandiol-1,4 und Dialkylenetherglykole, zum Beispiel Diethylenglykol und Dipropylenglykol in Betracht. Geeignet sind jedoch auch Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Malonsäure, Octandisäure, Terephthalsäure und (cyclo)aliphatische Diamine, wie zum Beispiel Piperazin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethyl-cyclohexan, Ethylendiamin, 1,2-, 1,3-Propylendiamin, N-Methyl-propylendiamin-1,3 oder N,N'-Dimethylethylendiamin, oder Gemische aus zwei oder mehr davon.

Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Polyisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie zum Beispiel Triethylenamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie zum Beispiel Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, zum Beispiel Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.

Neben Katalysatoren können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch übliche Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (d) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsverzögerer, Stabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, Schutzmittel gegen mikrobiellen Abbau, Farbstoffe, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher.

Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur zu entnehmen.

Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.

Die Herstellung von TPUs kann nach den bekannten Verfahren im one-shot Verfahren kontinuierlich auf Bandanlagen oder mit Reaktionsextrudern sowie diskontinuierlich im Gießverfahren als auch nach dem bekannten Präpolymerprozeß erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und (c) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.

Bevorzugt wird die Umsetzung im one-shot Verfahren durchgeführt.

Wie bereits dargelegt wurde, kann das Reaktionsgemisch enthaltend (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) nach dem Extruderverfahren oder vorzugsweise nach dem Bandverfahren umgesetzt werden. Im einzelnen wird beim Bandverfahren auf folgende Weise verfahren:

Die Aufbaukomponenten (a) bis (c) sowie gegebenenfalls (d) werden bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Aufbaukomponenten (a) bis (c) mit Hilfe eines Mischkopfes kontinuierlich gemischt. Die Reaktionsmischung wird auf einen Träger, vorzugsweise Förderband, aufgebracht und durch eine temperierte Zone geführt. Die Reaktionstemperatur in der temperierten Zone kann 60 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 180°C betragen und die Verweilzeit liegt im allgemeinen bei 0,05 bis 0,5 Stunden, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Stunden. Nach beendeter Reaktion läßt man das TPU abkühlen und zerkleinert oder granuliert es anschließend.

Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a) bis (c) sowie gegebenenfalls (d) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, zum Beispiel bei Temperaturen von 100 bis 250°C, vorzugsweise 140 bis 220°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanelastomere weisen in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eine Shore-A-Härte (DIN 53505) von etwa 95 oder weniger, beispielsweise weniger als etwa 90 oder weniger als etwa 85, auf.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffelastomere, insbesondere die thermoplastischen Polyurethanelastomere, enthalten als Antibackmittel einen Gehalt an Polyurethanpulver mit einer Schüttdichte von weniger als 0,65 g/cm<sup>3</sup>.

Unter "Schüttdichte" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Dichte eines Polyurethanpulvers verstanden, die nach folgendem Verfahren gemessen wurde:

Ein graduierter Standzylinder wurde bis zu einem Volumen von 5 cm<sup>3</sup> mit Polyurethanpulver gefüllt. Gleichzeitig wurde die Masse des Polyurethanpulvers bestimmt. Aus der ermittelten Masse und dem nach mehrfachem kräftigem Aufsetzen des Standzylinders auf einer harten Unterlage ermittelten Füllvolumen wurde anschließend der auf die Einheit g/cm<sup>3</sup> normierte Wert für die Schüttdichte berechnet.

Unter dem "Teilchendurchmesser" wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Durchmesser der einzelnen als Antibackmittel eingesetzten Polyurethanteilchen verstanden, wie er beispielsweise durch Siebverfahren, Lichtstreuung oder Licht- oder Elektronenmikroskopie meßbar ist. Der genannte Wert bezieht sich dabei auf den in der Literatur häufig als d<sub>50</sub> oder auch x<sub>50</sub> bezeichneten Wert.

Unter einem Polyurethanpulver werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyurethanteilchen mit einem mittleren Teilchendurchmesser von weniger als etwa 100 µm, insbesondere weniger als etwa 70 µm verstanden. Eine geeignete Untergrenze für die Teilchengröße der im Polyurethanpulver befindlichen Teilchen liegt bei etwa 1 µm oder darüber, beispielsweise bei mindestens etwa 3 µm. Hierbei handelt es sich um Teilchengrößen wie sie beispielsweise durch Lichtmikroskopie zu ermitteln sind.

Die als Antibackmittel geeigneten Polyurethanpulver lassen sich nach den üblichen Verfahren der Polyurethanchemie herstellen. Hierzu wird ein Polyisocyanat, vorzugsweise ein Diisocyanat, mit einem Polyol, vorzugsweise ein Diol, unter dem Fachmann bekannten Reaktionsbedingungen gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren oder Lösemitteln oder beidem, umgesetzt.

Als Polyisocyanate können die oben beschriebenen Isocyanate eingesetzt werden. Vorzugsweise werden jedoch cycloaliphatische oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt. Beispiele für im Rahmen der Erfindung zur Herstellung des Antibackmittels bevorzugt eingesetzte Polyisocyanate sind 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), p-Phenylendiisocyanat (PDI), 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenyldiisocyanat (TODI), 1,4-Cyclohexandiisocyanat, vorzugsweise in seiner trans-Form (t-CHDI) oder 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI).

Geeignete Diole sind beispielsweise lineare oder verzweigte aliphatische Diole mit 2 bis etwa 10 C-Atomen, insbesondere etwa 2 bis etwa 6 C-Atomen. Hierzu gehören insbesondere Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Pentandiol, 1,3-Pentandiol, 1,4-Pentandiol oder 1,5-Pentandiol. Ebenfalls geeignet sind aromatische Diole mit etwa 6 bis etwa 8 C-Atomen, beispielsweise p-Bis(hydroxymethyl)benzol (BHMB), Bis(hydroxyethyl)hydrochinon (HQEE), m-Bis(hydroxymethyl)benzol (m-BHMB). Weiterhin geeignet sind cycloaliphatische Diole mit 6 bis etwa 18 C-Atomen, beispielsweise 1,4-Cyclohexandiol. Die genannten Diole können zur Herstellung des Antibackmittels jeweils einzeln oder als Gemisch aus zwei oder mehr der genannten Diole eingesetzt werden. Vorzugsweise wird jedoch jeweils ein einzelnes Diol eingesetzt, um eine gute Kristallisation des Antibackmittels zu gewährleisten.

Neben den genannten Diolen können zur Herstellung der Antibackmittel in untergeordneten Mengen auch drei- oder höherfunktionelle Alkohole eingesetzt werden, beispielsweise Glyzerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glucose und höhere Saccharosen mit bis zu etwa 10 OH-Gruppen.

Anstatt der genannten Diole können zur Herstellung der Antibackmittel auch Diamine entweder alleine oder im Gemisch mit den genannten Diolen eingesetzt werden. Die Diamine weisen etwa 2 bis etwa 18 C-Atome auf. Besonders geeignet ist Isophorondiamin (IPDA). Ebenfalls geeignet sind Aminoalkohole, die mindestens eine Aminogruppe und mindestens zwei OH-Gruppe aufweisen, beispielsweise Ethanolamin.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Antibackmittel Polyurethanpulver eingesetzt, bei denen bei der Herstellung ein Teil der Diole oder Diamine durch eine aliphatische Dicarbonsäure mit etwa 2 bis etwa 12 C-Atomen oder eine aromatische Dicarbonsäure mit etwa 6 bis etwa 18 C-Atomen, ersetzt wurde. Besonders geeignet sind die aliphatischen Dicarbonsäuren, beispielsweise Bernsteinsäure, Glyoxalsäure, Adipinsäure, Heptandicarbonsäure, Octandicarbonsäure, Nonandicarbonsäure oder Decandicarbonsäure. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden etwa 0,1 bis etwa 20 Gew.-% der Diole oder Diamine durch eine solche Dicarbonsäure oder ein Gemisch aus zwei oder mehr solcher Dicarbonsäuren ersetzt.

Die Herstellung des Antibackmittels erfolgt beispielsweise in einem Lösemittel, wobei Methylethylketon (MEK) oder Acetonitril geeignete Lösemittel darstellen. Weitere geeignete Lösemittel sind dem Fachmann aus der entsprechenden Literatur sowie aus Lehrbüchern bekannt.

Zunächst wird üblicherweise das Isocyanat im Lösemittel gelöst und mit einem Katalysator versetzt. Geeignete Katalysatoren sind bereits oben genannt worden. Anschließend wird der Kettenverlängerer, d. h., das Diol oder das Gemisch aus zwei oder mehr Diolen oder das Diamin, sowie gegebenenfalls die Dicarbonsäure oder das Gemisch aus zwei oder mehr Dicarbonsäuren, bei etwa 60°C zugetropft. Die Reaktionsmischung wird anschließend unter Rückfluß noch etwa 1 bis etwa 10 Stunden gerührt. In diesem Stadium beginnt das Antibackmittel in der Regel bereits aus der Reaktionsmischung auszufallen.

Das ausgefallene Antibackmittel wird über eine Filtriereinrichtung abgetrennt und fällt als kristalliner Feststoff an. Der Feststoff wird schließlich gegebenenfalls gewaschen und anschließend gegebenenfalls getrocknet. Wenn das Antibackmittel nach der Herstellung nicht in Pulverform, beispielsweise verklumpt oder verbacken vorliegt, wird vorteilhafterweise mittels einer geeigneten Einrichtung, beispielsweise einem Mörser oder einer Kugelmühle, pulverisiert.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Polyurethanpulver eine Schüttdichte von weniger als etwa 0,50 g/cm<sup>3</sup> auf, beispielsweise etwa weniger als 0,35 g/cm<sup>3</sup> oder weniger als etwa 0,3 g/cm<sup>3</sup>.

Die als Antibackmittel geeigneten Polyurethanpulver weisen in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung eine Schmelztemperatur von etwa 170°C bis etwa 380°C, insbesondere etwa 200°C bis etwa 320°C auf. Die Schmelzwärme der Polyurethanpulver liegt beispielsweise in einem Bereich von etwa 20 bis etwa 310 kJ/mol, in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden jedoch Polyurethanpulver mit einer Schmelzwärme von etwa 60 bis etwa 180 kJ/mol eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Kunststoffelastomere, insbesondere das thermoplastische Polyurethanelastomere, enthält das Antibackmittel in einer Menge von etwa 0,01 bis etwa 5 Gew.-%, bevorzugt auf der Elastomeroberfläche.

Die Vermischung des Kunststoffelastomeren, insbesondere des thermoplastischen Polyurethanelastomeren, mit dem Antibackmittel erfolgt in üblichen Vorrichtungen, beispielsweise durch Mischen eines thermoplastischen Polyurethanelastomeren mit dem Antibackmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Vermischung jedoch während oder nach der Verarbeitung des Kunststoffelastomeren, beispielsweise des thermoplastischen Polyurethanelastomeren, zu einem Granulat.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffelastomergranulats, insbesondere eines thermoplastischen Polyurethangranulats, bei dem ein Kunststoffelastomeres, beispielsweise ein thermoplastisches Polyurethanelastomeres, nach dessen Herstellung granuliert wird und während oder nach der Granulierung mit einem Antibackmittel versetzt wird, wobei als Antibackmittel ein Polyurethanpulver mit einer Schüttdichte von weniger als  $0,65 \text{ g/cm}^3$  eingesetzt wird.

Die erfindungsgemäßen Kunststoffelastomere, beispielsweise die erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanelastomere, werden in einer bevorzugten Ausführungsform so mit dem Antibackmittel versetzt, daß das Antibackmittel während oder nach der Granulierung oberflächlich auf das Granulat aufgebracht wird. Die Menge an Antibackmittel beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Granulats, etwa 0,01 bis 5 Gew.-%.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Polyurethans mit einer Schüttdichte von weniger als  $0,65 \text{ g/cm}^3$  als Antibackmittel für Kunststoffelastomere.

Die Erfindung wird nachfolgend durch die Beispiele näher erläutert:

## Beispiele

### 1. Herstellung der Antibackmittel

Das Polyisocyanat gemäß Tabelle 1 wurde in circa 700 ml trockenem Methylethylketon (MEK) in einem 2 l Vierhalskolben mit Kühler vorgelegt und unter Rühren auf  $60^\circ\text{C}$  erwärmt. Nachdem das Polyisocyanat völlig gelöst war, wurden 0,1 g 1%ige Dibutylzinndilauratlösung in n-Hexan (Katalysator) zugegeben. Anschließend wurde der in circa 300 ml MEK gelöste Kettenverlängerer (Polyol oder Polyamin) über einen 500 ml Tropftrichter zugegeben. Der Reaktionsmischung wurde dann für 3 Stunden unter Rückfluß ( $80^\circ\text{C}$ ) gerührt. Anschließend wurde das ausgefallene Antibackmittel aus der auf Raumtemperatur abgekühlten Reaktionsmischung über eine D3-Glasfilternutsche abgetrennt. Der kristalline Feststoff wurde schließlich zweimal mit MEK gewaschen und anschließend bei 60 bis  $70^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.

Falls der Kettenverlängerer schlecht löslich ist, kann dieser auch zuerst in einem Großteil des Lösemittels vorgelegt und bei  $60^\circ\text{C}$  gelöst werden, wobei anschließend das Polyisocyanat zugetropft wird. Gegebenenfalls kann auch ein anderes, unterstützendes Lösemittel (beispielsweise Acetonitril) verwendet werden.

### 2. Herstellung eines weiteren Antibackmittels

Ein Gemisch von 42,75 g 1,4-Butandiol und 2,25 g Adipinsäure wurde in circa 700 ml trockenem Acetonitril unter Rühren bei  $60^\circ\text{C}$  in einem 2 l-Vierhalskolben mit Kühler gelöst. In die klare Lösung wurden 0,1 g 1%ige Dibutylzinndilauratlösung in n-Hexan (Katalysator) zugegeben. Anschließend wurde eine Lösung aus 122,55 g 4,4'-Methylenbisphenyldiisocyanat in circa 300 ml trockenem Acetonitril bei  $70^\circ\text{C}$  über einen 500 ml Tropftrichter zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde dann für 3 Stunden unter Rückfluß ( $80^\circ\text{C}$ ) gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Antibackmittel aus der Reaktionsmischung über eine D3-Glasfilternutsche abgetrennt. Der voluminöse, kristalline Feststoff wurde schließlich zweimal mit kaltem MEK gewaschen und anschließend bei 60 bis  $70^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet.



Tabelle 1

Schüttdichten von als Antibackmittel einsetzbaren Polyurethanhartkomponenten

Zusammensetzung	Schüttdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	T <sub>m</sub> [°C] <sup>a</sup>	Schmelz- wärme [kJ/mol]
MDI + 1,4-Butandiol	0,44	203, 232	65
MDI + 1,4-Cyclohexandiol	0,23	220, 260, 301	100
MDI + BHMB	0,23	298, 306	121
MDI + m-BHMB	0,18	250	70
PDI + 1,4-Butandiol	0,18	337	160
TODI + 1,4-Butandiol	0,17	269	102
t-CHDI + 1,4-Butandiol	0,17	385	
NDI + 1,4-Butandiol	0,14	325	305
IPDI + IPDA	0,12	286, 300	
MDI + 95 % 1,4-Butandiol + 5 % Adipinsäure	0,12	200, 235	71
MDI + 90 % 1,4-Butandiol + 10 % Oktandisäure	0,10	235	74
MDI + 98 % 1,4-Butandiol + 2 % Adipinsäure	0,14	205, 237	78

<sup>a</sup> Bestimmt durch DSC

## Beurteilung der Antibackwirkung der Antibackmittel

Zur Beurteilung der Wirksamkeit der Antibackmittel wurde das unter 2. hergestellte Antibackmittel sowie ein Antibackmittel gemäß dem Stand der Technik bei der Granulierung von Polyurethanelastomeren bei laufender Produktion und die Eigenschaften der resultierenden Granulate mit den verschiedenen Antibackmitteln und ohne Antibackmittel gegenübergestellt.

Die Granulate wurden hierzu innerhalb von 0,5 bis 1,0 Stunden nach Probennahme bei einer Temperatur von 30 bis 40°C und einem Anteil von etwa 0,05 Gew.-% Antibackmittel oder ohne Antibackmittel einem dreitägigen Beanspruchungstest unterzogen. In näherungsweise Simulation zu den Druckverhältnissen in einem Faß mit circa 1 Meter Füllhöhe wurden je nach Schüttgewicht des Granulats circa 0,6 bis 0,8 kg Granulat in Messingdosen abgefüllt. Die Messingdosen hatten einen Durchmesser von etwa 100 mm, eine Höhe von 150 mm und wurden mit einer Stahlscheibe von etwa 95 mm Durchmesser und einer Dicke von 3 mm bedeckt. Die Stahlscheibe wurde mit einem Gewicht von etwa 1,6 kg zusätzlich belastet.

Als Kriterium der Wirksamkeit des Antibackmittels wurde herangezogen, wie sich durch Klopfen an der Dosenwandung oder mechanisches Zerkleinern der Verklumpungen die Dosen entleeren ließen und welchen Zustand die Granulate danach annahmen.

Die Ergebnisse gehen aus der nachfolgenden Tabelle hervor.

Tabelle 2: Versuche zur Beurteilung der Wirksamkeit von Antibackmitteln

	Ohne Zusatz	Uniwax 1760	Erfindungsgemäß
Versuch 1 Elastolan® S 85 A 55*	Rieselt nach längerem Klopfen z. T. verklumpt aus, mechanische Zerkleinerung der Klumpen unproblematisch	Rieselt nach kürzerer Zeit unverklumpt aus Mechanische Zerkleinerung der Klumpen unproblematisch	Rieselt nach kürzerer Zeit unverklumpt aus Mechanische Zerkleinerung der Klumpen unproblematisch
Versuch 2 Elastolan® S 80 A 55*	Rieselt nach längerem Klopfen z. T. verklumpt aus, mechanische Zerkleinerung der Klumpen unproblematisch	Rieselt nach kürzerer Zeit unverklumpt aus Mechanische Zerkleinerung der Klumpen unproblematisch	Rieselt nach kürzerer Zeit unverklumpt aus Mechanische Zerkleinerung der Klumpen unproblematisch
Versuch 3 Elastolan® 1185 A*	Durch Klopfen nur abrieseln der obersten Schichten, mechanische Zerkleinerung der Klumpen unproblematisch	durch Klopfen abrieseln in z. T. verklumptem Zustand, mechanische Zerkleinerung der Klumpen unproblematisch	Durch Klopfen Entleerung als kompletter Block mechanische Zerkleinerung des Klumpenblocks unproblematisch

\* Elastolan® ist eine Handelsproduktreihe der Elastogran GmbH

1. Kunststoffelastomeres, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Antibackmittel einen Gehalt an Polyurethanpulver mit einer Schüttdichte von weniger als  $0,65 \text{ g/cm}^3$  aufweist.
2. Kunststoffelastomeres nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß es eine Shorehärte A (DIN 53505) von weniger als 95 aufweist. 5
3. Kunststoffelastomeres nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Antibackmittel einen Schmelzpunkt von 180 bis  $400^\circ\text{C}$  aufweist.
4. Kunststoffelastomeres nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Antibackmittel eine Schmelzwärme von 20 bis  $180 \text{ kJ/Mol}$  aufweist. 10
5. Kunststoffelastomeres nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als Antibackmittel ein Polyurethanpulver enthält, das durch Umsetzung eines Diisocyanats mit einer Polyolkomponente, enthaltend mindestens ein lineares oder verzweigtes aliphatisches Diol mit 2 bis 10 C-Atomen oder ein aromatisches oder ein cycloaliphatisches Diol mit 6 bis 18 C-Atomen, oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, unter Bildung eines Polyurethans erhältlich ist. 15
6. Kunststoffelastomeres nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß es das Antibackmittel in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% enthält.
7. Kunststoffelastomeres nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ein thermoplastisches Polyurethanelastomeres enthält.
8. Verfahren zur Herstellung eines Kunststoffelastomergranulats, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Kunststoffelastomeres nach der Herstellung granuliert wird und während oder nach der Granulierung mit einem Antibackmittel versetzt wird, wobei als Antibackmittel ein Polyurethanpulver mit einer Schüttdichte von weniger als  $0,65 \text{ g/cm}^3$  eingesetzt wird. 20
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Antibackmittel während oder nach der Granulierung oberflächlich auf das Granulat aufgebracht wird. 25
10. Antibackmittel für Kunststoffelastomere, umfassend ein Polyurethan mit einer Schüttdichte von weniger als  $0,65 \text{ g/cm}^3$ .

- Leerseite -